УДК 543.253

О РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ МЕТОДА ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА РТУТНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ЗА СЧЕТ ОБЪЕМНЫХ ПОСЛЕДУЮЩИХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Ю.А. Карбаинов, Т.М. Гиндуллина, Г.Б. Слепченко, Е.Г. Черемпей, Д.С. Стукалов

Томский политехнический университет
E-mail: Karbain@mail.ru

На основе закономерностей влияния последующей химической реакции на обратимые анодные пики на стационарном ртутном капельном электроде в методе инверсионной вольтамперометрии предложен новый способ разделения обратимо- и необратимо окисляющихся металлов с близкими значениями потенциалов их анодных пиков и количественный критерий оценки относительной погрешности в определении искомого металла в присутствии мешающего.

Рассмотренные ранее закономерности влияния последующей химической реакции на обратимые анодные пики на ртутном пленочном электроде (РПЭ) с качественной точки зрения остаются справедливыми и в случае стационарного ртутного капельного электрода (СРКЭ) [1–3], рис. 1, 2.

На этих рисунках k_f^0 – приведенная константа скорости последующей химической реакции, с$^{-1}$; $k_f^0=k_f\cdot C_\lambda^n$, C_λ – концентрация лиганда, n – координационное число; $K_p^0=K_p\cdot C_\lambda^n$ – константа равновесия последующей химической реакции

$$Red \rightleftarrows Ox + n\lambda \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftarrows}} Y,$$

где k_a^* – коэффициент обратимого анодного пика, А·см·г-ат$^{-1}$, в уравнении для силы тока анодного окисления *Red*

$$I_a = k_a^* S C_R^0,$$

S – поверхность СРКЭ, см^2; C_R^0 – исходная концентрация *Red*, г-ат·см$^{-3}$; q – поток диффузии *Red* у поверхности электрода, моль·см$^{-2}$·с$^{-1}$, величина, пропорциональная силе тока анодного окисления *Red*; r_0 – радиус СРКЭ, см; ω – скорость изменения потенциала, В·с$^{-1}$.

Для количественной оценки степени разделения обратимо и необратимо окисляющихся металлов с близкими значениями потенциалов их предельных токов на СРКЭ были использованы в качестве исходных данные, представленные в [1, 2].

На их основе были рассчитаны величины:

$$X_1 = \frac{I_{n,i}^*}{I_n},\ X_2 = \frac{b_{1/2,\kappa}}{b_{1/2,\kappa}^*},\ X_3 = \frac{\Delta E_{n\,i}^*}{\Delta E_n^0},$$

где $I_{n,i}^*$ – высота анодного пика обратимо окисляющегося металла (величина предельного тока) при i-ой концентрации лиганда в растворе; $b^*_{1/2,\kappa}$ – ши-

рина кинетической ветви полупика при заданной концентрации лиганда, мВ; $\Delta E^*_{n,i}=E^*_{n,i}-E^0_n$ – сдвиг потенциала обратимого анодного пика при i-ой концентрации лиганда относительно потенциала обратимого анодного пика при $C_\lambda=0$.

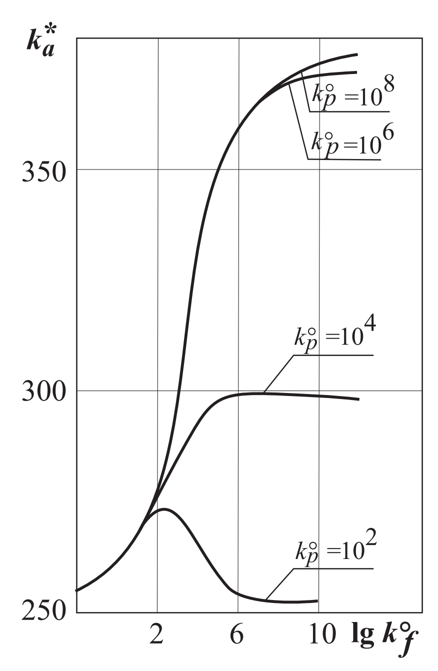


Рис. 1. *Влияние последующей химической реакции на коэффициент предельного анодного тока. $l=10^{-4}$ см, $\omega=1,4\cdot10^{-4}$ В/с*

В таблице представлены некоторые расчетные данные для $K_p^0=10^6$ и различных значений безразмерного параметра

$$\gamma=\frac{RT}{F}\cdot\frac{1}{r_0^2}\cdot\frac{D_R}{z\omega},$$

где R=8,314 Дж·К$^{-1}$·моль-экв$^{-1}$ – универсальная газовая постоянная; F=96500 А·с·моль-экв$^{-1}$ – постоянная Фарадея; D_R – коэффициент диффузии восстановленной формы *Red*, см^2·с$^{-1}$; z – число электронов, принимающих участие в электрохимической стадии.

Таблица. *Влияние гомогенной (объемной) последующей химической реакции на характеристики обратимых анодных пиков на СРКЭ*

Параметры анодного пика	$\omega=5\cdot10^{-3}$ В/с, r_0=0,02 см, γ=0,099				$\omega=5\cdot10^{-3}$ В/с, r_0=0,04 см, γ=0,025			
k_f^0	10^{-2}	10^2	10^6	10^{10}	10^{-2}	10^2	10^6	10^{10}
k_f^0/k_a	1,0	1,15	1,60	1,77	1,0	1,14	1,44	1,53
$b_{1/2,k}/b^*_{1/2,k}$	1,0	1,14	2,66	8,00	1,0	1,25	3,33	5,00
$\Delta E^*_{n,i}/E^0_n$	0	0,29	0,83	0,89	0	0,29	0,90	0,94
$E_{n,I}$, мВ	125	89,18	10,82	2,71	135	95,53	13,95	8,68
$\Delta E^*_{n,i}$, мВ	0	35,82	114,18	122,29	0	39,47	121,05	126,32

Полученные данные свидетельствуют в целом о том, что на СРКЭ влияние последующих химических реакций на анодные пики обратимо окисляющихся металлов проявляется несколько слабее, чем на РПЭ. Действительно, например, при $\omega=1,4\cdot10^{-2}$ В·с$^{-1}$ и $l=1\cdot10^{-4}$ см изменение ширины полупика кинетической ветви обратимого анодного пика при $k_f^0=10^{10}$ с$^{-1}$ и $K_p^0=10^6$ составляет $b_{1/2,к}/b^*_{1/2,к}$=5,67 раза, тогда как на СРКЭ при $\omega=1\cdot10^{-2}$ В·с$^{-1}$, r_0=0,04 см и тех же параметрах химической реакции это изменение составляет только 4 раза; изменение коэффициента обратимого анодного пика в рассматриваемых условиях, соответственно, равно 2,37 и 1,43 раза. Аналогично обстоит дело и при других параметрах электродного процесса. В результате интерполяции расчетных данных, полученных на основе [1, 2], можно записать:

$$\alpha=\left\{1,8^{\left[\frac{(X_1+X_2+X_3)}{\lg\gamma}\right]\cdot\left[\frac{X_3}{0,01+X_3}\right]}\right\}\cdot100\,\%,$$

где $\alpha=\frac{I_{нисх,1(E_{n,2})}}{I_{n,2}}$ – отношение величины тока нисходящей ветви пика первого, более отрицательного и обратимо окисляющегося металла при потенциа-

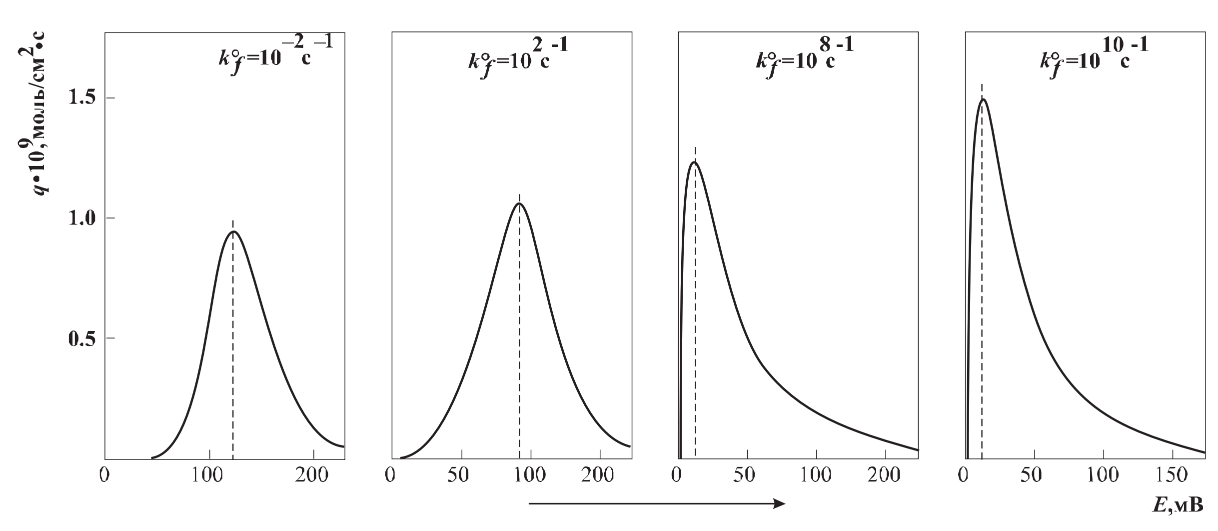


Рис. 2. *Влияние последующей химической реакции на величину и форму обратимого анодного пика на СРКЭ. r_0=0,04 см, $\omega=5\cdot10^{-3}$ В/с, $K_p^0=10^6$*

ле пика второго необратимо окисляющегося металла к предельному току второго пика.

Величина этого отношения, выраженная в процентах, представляет собой относительную погрешность в определении необратимо окисляющегося металла в присутствии обратимо окисляющегося металла. Численная оценка этого отношения показывает, что в рабочих условиях инверсионной вольтамперометрии ($r_0 \leq 0{,}04$ см, $\omega \leq 10^{-2}$ В·с$^{-1}$) разделение двух таких пиков с близкими значениями их потенциалов является достаточно эффективным. Так, увеличение k_f^0 от 10^{-2} до 10^{10} с$^{-1}$ при $K_p^0=10^6$ позволяет разделять пики с погрешностью 1,9 %, а при $r_0=0{,}04$ см и $\omega=0{,}1...1$ В·с$^{-1}$ при тех же параметрах химической реакции величина α уже значительно выше и составляет около 30 %. Связано это с тем, что с увеличением r_0 и ω, т.е. по мере изменения характера диффузии восстановленной формы *Red* от ограниченной к полубесконечной, существенно ослабевает эффект влияния последующих химических реакций на пики обратимо окисляющихся металлов [1].

Выводы

1. На основе закономерностей влияния последующей химической реакции на пики обратимо окисляющихся металлов рассмотрена возможность разделения пиков обратимо- и необратимо окисляющихся металлов с близкими значениями потенциалов их предельных токов на стационарном ртутном капельном электроде в инверсионной вольтамперометрии.
2. Получена интерполяционная формула, позволяющая оценивать относительную погрешность в определении искомого металла в присутствии мешающего.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карбаинов Ю.А., Резникова С.С., Стромберг А.Г. Влияние последующей химической реакции комплексообразования на обратимые анодные пики в методе амальгамной полярографии с накоплением на стационарном ртутном капельном электроде // Электрохимия. – 1973. – Т. 9. – № 9. – С. 1351–1353.
2. Карбаинов Ю.А., Резникова С.С., Стромберг А.Г. Зависимость коэффициента обратимого анодного пика от параметров последующей химической реакции комплексообразования в методе амальгамной полярографии с накоплением на стационарном ртутном капельном электроде // Электрохимия. – 1974. – Т. 10. – № 7. – С. 1156–1159.
3. Стромберг А.Г., Каплин А.А., Карбаинов Ю.А., Назаров Б.Ф., Колпакова Н.А., Слепченко Г.Б., Иванов Ю.А. Инверсионная вольтамперометрия в работах Томской научной школы // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2000. – Т. 43. – № 3. – С. 8–33.

УДК 547.443